

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-131914

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08K 5/00

C08K 5/04

C08K 5/17

C08L101/12

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-327358

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.2000

(72)Inventor : KAWABE YASUMASA

## (54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition having improved line edge roughness and excellent in sensitivity, resolving power, resist shape and density dependence when far UV, particularly ArF excimer laser light is used as a light source for exposure.

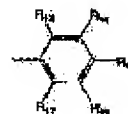
SOLUTION: The positive type photosensitive resin composition contains a polymer having a cycloaliphatic hydrocarbon skeleton and made alkali-soluble by decomposition based on the action of an acid, a compound which generates the acid when irradiated with active light or radiation, a compound of formula (I), (II) or (III) and a fluorine- and/or silicon-containing surfactant.



(I)



(II)



(III)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-131914  
(P2002-131914A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 i
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
5/04		5/04	
5/17		5/17	
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-327358(P2000-327358)

(22) 出願日 平成12年10月26日(2000.10.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100106647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

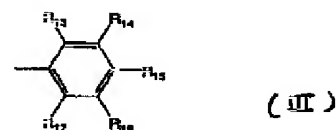
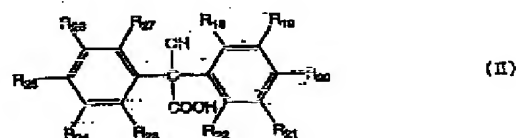
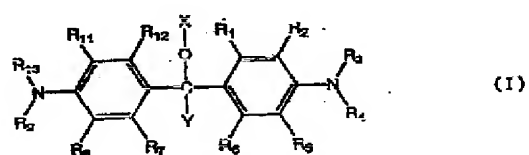
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 露光光源として、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光を用いた場合、ラインエッジラフネスが改善され、感度、解像力、レジスト形状、疎密依存性が優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

【解決手段】 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、化合物式(I)(II)又は(III)及び、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

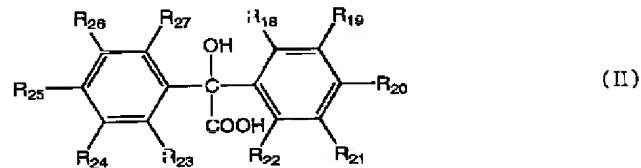
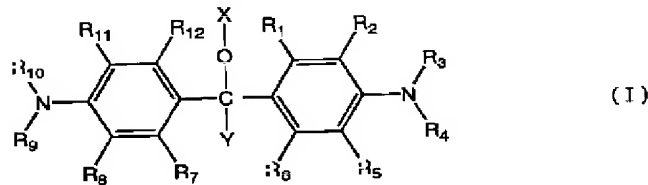


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、  
(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記一般式(I)又は(II)で表される化合

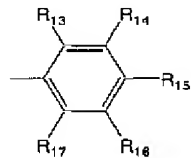
物、及び、(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



(一般式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。Xは水素原子を表す。もしくは、XはR<sub>1</sub>と連結し二価の基を形成してもよい。Yは水素原子または

【化2】



を表す。ここで、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。R<sub>13</sub>又はR<sub>17</sub>は、R<sub>6</sub>又はR<sub>7</sub>と連結し二価の基を形成してもよい。R<sub>15</sub>は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は炭素数2～4のジアルキルアミノ基を表す。一般式(II)において、R<sub>18</sub>～R<sub>27</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。また、R<sub>22</sub>とR<sub>23</sub>が連結し二価の基を形成してもよい。)

【請求項2】 更に(E) 酸捕捉剤として含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】 分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】 活性光線が220nm以下の遠紫外光であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギーを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型の化学増幅型感光性樹脂組成物に関するものであり、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適用いられるポジ型の化学増幅型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化され、更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォ

トレジスト材料-ULSIに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させることにより基板上にパターンを形成させる材料である。化学増幅型レジストは、高い感度と解像性を有し、少量の放射線放射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」という)で像形成できるという利点を有している。

【0004】特にArFエキシマレーザーが次世代の露光技術として位置づけられ、ArFエキシマレーザー露光用の高感度、高解像力、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来のi線及びKrFエキシマレーザー露光用のレジスト材料としては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香環はArFエキシマレーザー光の波長域でほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0005】レジストの透明性の問題点の解決策の一つとして芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いればよいことが知られている(J.Vac.Sci. Technol., B9, 3357(1991))。しかしながら、このようなポリマーは、十分なドライエッチング耐性が望めないことから実用できない。このようにArFエキシマレーザー露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性の向上と高いドライエッチング耐性を両立させることが最大の課題とされている。そこで、芳香環の代わりに脂環式炭化水素基を含有するレジストが芳香族基と同様のドライエッチング耐性を示し、且つ193nmの吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に研究されるようになった。

【0006】元来、脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。さらに、特開平5-80515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が開示され、特開平4-39665号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有橋環式炭化水素基を有す

る炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンジイル基、が開示され、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。

【0007】さらに特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が開示され、さらに特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、WO97-33198、EP794458、EP789278号にはジシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基又はメンチル誘導体基を有する化合物が好ましいことが開示されている。

【0008】ところが以上のような技術でも、遠紫外線露光用フォトレジスト組成物においては、ラインエッジラフネスの性能に関して不十分な点が多く、改善が必要とされていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹に見えることを言う。この凸凹がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる為歩留りを低下させる。特にレジストパターンサイズがクォーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフネスの改善の要求が高まってきているが、改善の指針はこれまでほとんど開示されていなかった。さらにまた、半導体デバイスの微細化に伴い、疎密パターン依存性に対する改善の要求もますます高まってきている。

【0009】特開平11-295895号では特定構造の酸分解性基を有する化合物、光酸発生剤、及びトリフェニルメタノール化合物などの光塩基発生剤を含有する組成物により感度、解像力、プロファイルを改良する技術が開示されている。尚、特開平4-330444号においては、光酸発生剤を使用しない系として、トリフェニルメタノール化合物を光塩基発生剤として使用した組成物を開示している。

【0010】ところが以上のような技術でも、遠紫外線露光用フォトレジスト組成物においては、ラインエッジラフネスの性能に関して不十分な点が多く、改善が必要とされていた。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹に見えることを言う。この凸凹がレジストをマス

クとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる為歩留りを低下させる。特にレジストパターンサイズがクォーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフネスの改善の要求が高まってきているが、改善の指針はこれまでほとんど開示されていなかった。さらに、遠紫外線露光用の化学増幅レジストを用いたリソグラフィにおいては、疎密パターン依存性（パターンの密な部分と疎な部分でのパターン形成性）に優れたフォトレジストの要求がますます高まっている。ところが、疎密パターン依存性を改良する手段は、遠紫外線露光用の化学増幅レジストではこれまでほとんど開示されていない。唯一、KrFエキシマレーザー用化学増幅レジスト組成物にオルトエステル化合物を添加し疎密パターン依存性を改良することが特開平11-160876号に開示されている程度である。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、露光光源として、深紫外線、特にArFエキシマレーザー光を用いた場合、ラインエッジラフネス、パターンの疎密依存性が改善され、更に反射防止膜を有する基板を用いた場合、解像力、レジスト形状が優れる遠紫外

線露光用ポジ型感光性樹脂組成物を提供することである。

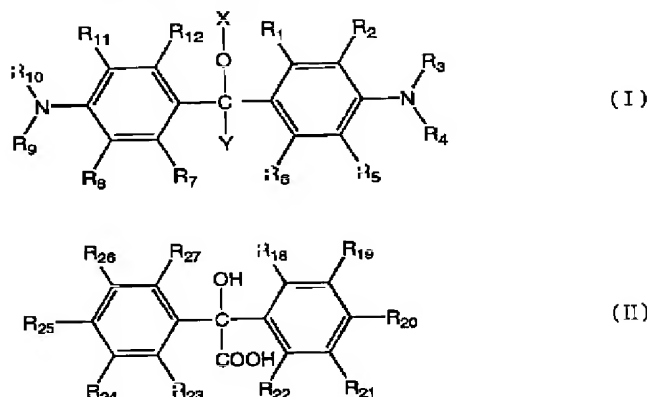
#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、特定の低分子化合物、及び、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する組成物により、上記目的が達成されることを見出し本発明に至った。

【0013】即ち、本発明の下記(1)～(4)の構成により、上記目的が達成される。

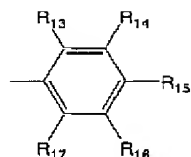
(1) (A) 環状脂肪族炭化水素骨格を有し、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 下記一般式(I)又は(II)で表される化合物、及び、(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

#### 【化3】



一般式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>9</sub>及びR<sub>10</sub>は炭素数1～4のアルキル基を表す。Xは水素原子を表す。もしくは、XはR<sub>1</sub>と連結し二価の基を形成してもよい。Yは水素原子または

#### 【化4】



を表す。ここで、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>16</sub>及びR<sub>17</sub>は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。R<sub>13</sub>又はR<sub>17</sub>は、R<sub>6</sub>又はR<sub>7</sub>と連結し二価の基を形

成してもよい。R<sub>15</sub>は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は炭素数2～4のジアルキルアミノ基を表す。一般式(II)において、R<sub>18</sub>～R<sub>27</sub>は、同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のアルコキシ基を表す。また、R<sub>22</sub>とR<sub>23</sub>が連結し二価の基を形成してもよい。

【0014】(2)更に(E)酸捕捉剤として含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(3) 分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物をさらに含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(4) 活性光線が220nm以下の遠紫外光であること

を特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

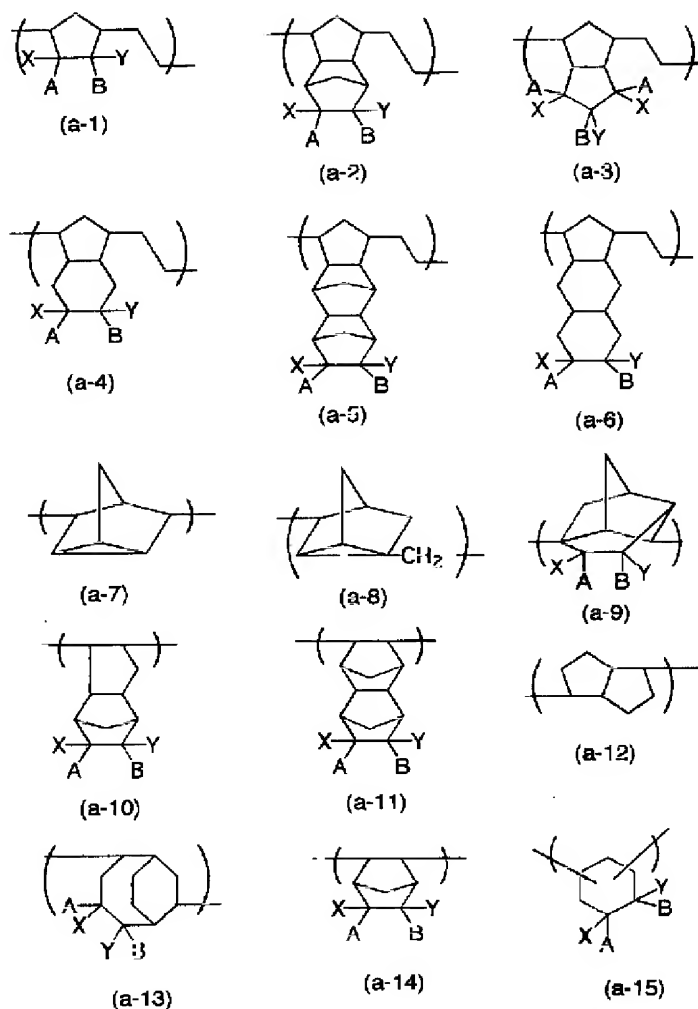
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明における環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解しアルカリ可溶性となる重合体(重合体(A))としては、従来知られているものを用いることができるが、その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する重合体や、側鎖に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下

記(b-1)～(b-8)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-8)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位は、本発明の関わる重合体には必須であるが、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。尚、重合体(A)は、露光光に対する透明性の点から芳香族基を有しないものが好ましい。主鎖と側鎖の両方に環状脂肪族炭化水素骨格を有する重合体でも構わない。

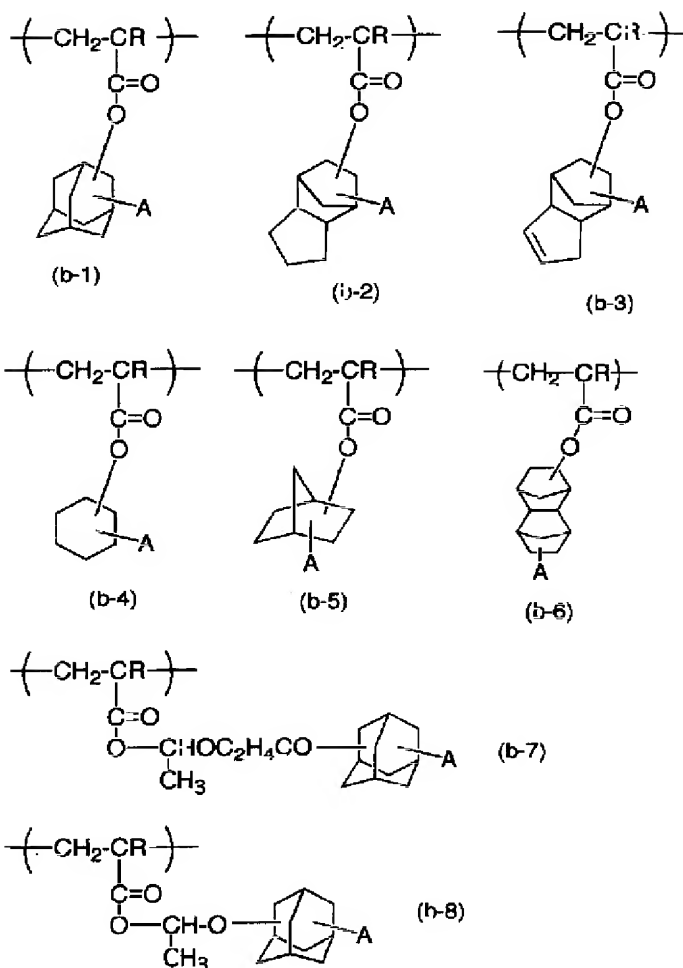
【0016】

【化5】



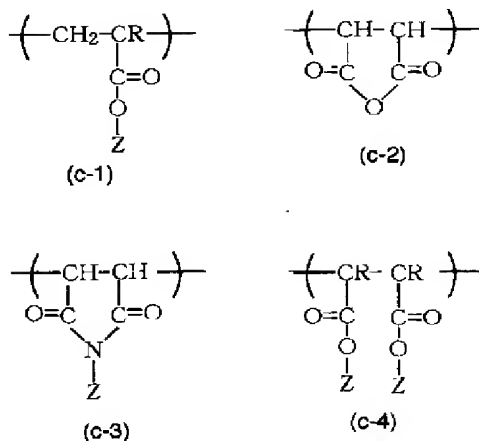
【0017】

【化6】



【0018】

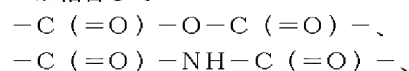
【化7】



【0019】前記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-8)で表される構造単位において、A、Bは各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアルケニル基を表し、AとBとが結合して環を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。前記式(b-1)～(b-8)、(c-

1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。)

【0020】上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。炭素数が2～10個のアルケニル基としては、アリル基、ビニル基、2-プロペニル基等が挙げられる。AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して



$-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、  
等を形成して環となったものが挙げられる。

【0021】酸の作用により分解する基としては、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{COORa}$ 基もしくは $-(\text{CH}_2)_n-\text{OCORb}$ 基が挙げられる。ここでRaは、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、 $\alpha$ -ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。Rbとしては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。nは0又は1を表す。

【0022】上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。本発明においては、重合体(A)に含有する環状脂肪族炭化水素骨格としては、有橋構造を有するものが好ましい。これにより、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。このような有橋環状脂肪族炭化水素骨格を有する繰返し単位としては、上記(a-2)、(a-5)、(a-7)から(a-14)、(b-1)～(b-3)、及び(b-5)から(b-8)で示される繰返し単位が挙げられる。

【0023】上記式(a-1)～(a-6)で示される構造単位からなる重合体(A)は、例えば環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合し、引き続き水素化することによって得られる。開環(共)重合は、例えばW.L.Truettら; J. Am. Chem. Soc., 82, 2337 (1960)、A. Pacreau; Macromol. Chem., 188, 2585 (1987)、特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP-0789278号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒としては、例えば高分子学会編: 高分子の合成と反応(1), 共立出版p375-381 (1992)、特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び又はモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物又はこれらと第三成分とからなる触媒系を挙げることができる。

【0024】上記タングステン及びモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タングステン及びタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、 $\eta$ -ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノブトオキサイド及びトリエチルアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステン又はモリブデン化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モ

ル以上が好ましい。触媒の重合活性等を向上させるための第三成分としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステン又はモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、単量体100モルに対して0.1～20モルの割合で使用される。

【0025】開環(共)重合における重合温度は $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $+150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素; シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素; 塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、 $o$ -ジクロロベンゼン、 $m$ -ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系化合物が挙げられる。

【0026】このような開環(共)重合により得られた重合体を水素化することにより、本発明に用いられる重合体(A)が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられている不均一触媒あるいは均一触媒を使用することができる。不均一触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また均一触媒としては、例えばナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ $\eta$ -ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒は、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。

【0027】水素化反応は、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$ で行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるので好ましくない。

【0028】上記式(a-7)～(a-15)で示される構造単位からなる重合体は、例えばフリーラジカル重合開始剤の有効量の存在下に、環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により合成できる。具体的に



は、J. Macromol. Sci. Chem. A-5(3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym. Lett. Vol. 2, 469(1964)、USP3143533号、USP3261815号、USP3510461号、USP3793501号、USP3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。開始剤の濃度は、単量体の総重量に対して、通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。重合温度は広範囲に変えられ、通常室温~250℃の範囲、好ましくは40~200℃の範囲、さらに好ましくは60~160℃の範囲で重合が行われる。

【0029】重合もしくは共重合は、有機溶剤中で行なうのが好ましい。所定の温度で単量体を溶解し、また生成重合体をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル等の脂肪族；芳香族エステル類；テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル類を挙げることができる。所定時間反応後、得られた重合体と未反応の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。

【0030】(b-1)~(b-8)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)~(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。重合体(A)中、環状脂肪族骨格を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、重合体(A)中、酸分解性基を有する構造単位の含有量は、全構造単位の10~90モル%であり、好ましくは15~85モル%、更に好ましくは20~80モル%である。また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)~(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰返し単位中3~60モル%が好ましく、より好ましくは5~55モル%、更に好ましくは10~50モル%である。

【0031】重合体(A)は、重量平均分子量が150

0~100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000~70000の範囲、特に好ましくは3000~50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が100000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、分子量分布(Mw/Mn)は好ましくは1.0~6.0、より好ましくは1.0~4.0であり小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。また、未反応のモノマーが残存するとドライエッチング耐性が劣化したり、レジスト膜の透過率が低下するので好ましくない。未反応のモノマーは、重合体中2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。なお、重合体(A)の重量平均分子量及び分子量分布(Mw/Mn)は、屈折率検知器をつけたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで、ポリスチレン換算値として測定される。

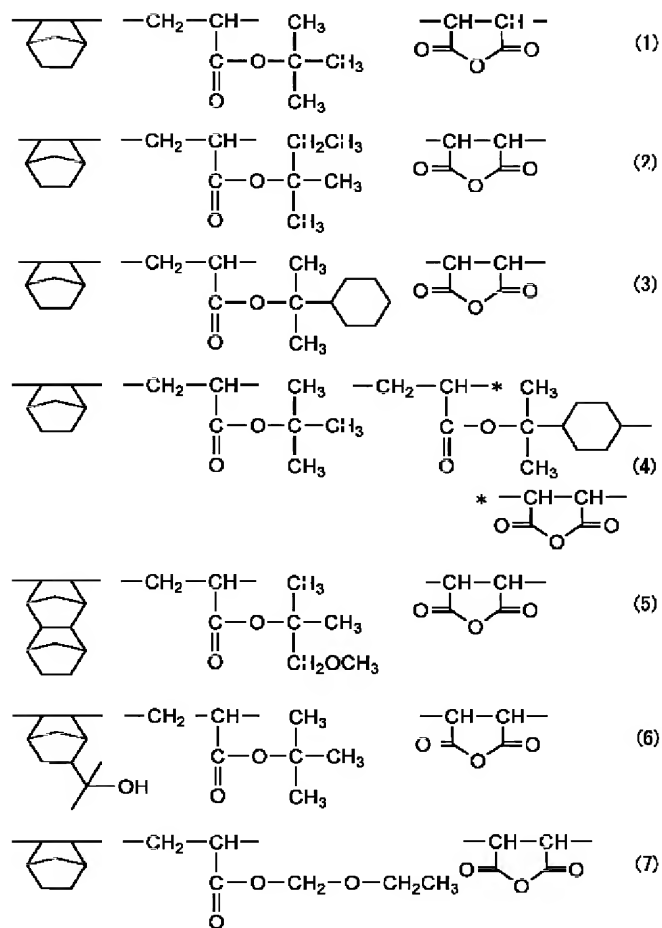
【0032】本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、重合体(A)の含有量は、固形分換算で、50~99.7重量%、好ましくは70~99重量%である。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、重合体(A)以外に、必要により他のポリマーを含有することができる。他のポリマーの含有量は、重合体(A)100重量部あたり、好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下、更に好ましくは10重量部以下、特に好ましくは5重量部以下である。

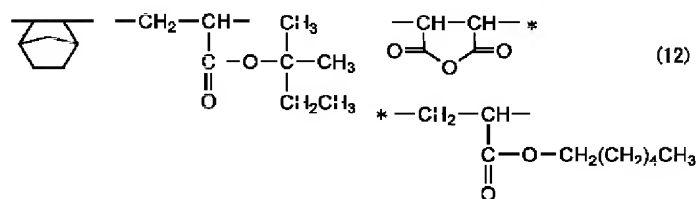
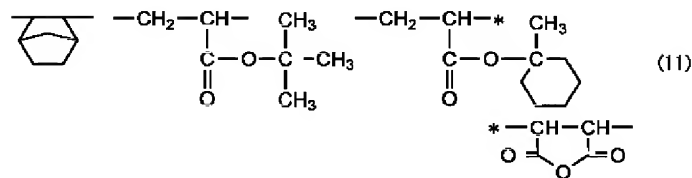
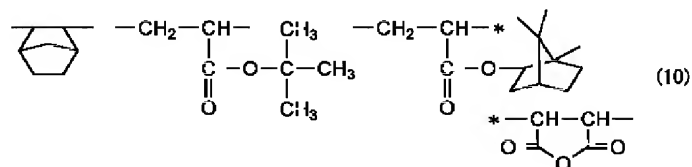
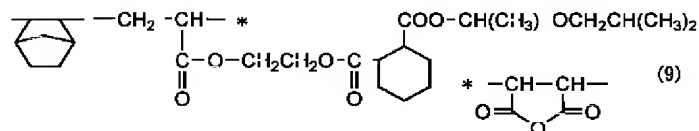
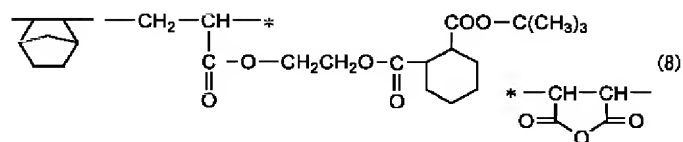
【0033】本発明のポジ型感光性樹脂組成物が含有することができる上記他のポリマーとして、本発明の脂環式ポリマーと相溶するものであればよく、ポリp-ヒドロキシエチレン、水素化ポリp-ヒドロキシエチレン、ノボラック樹脂等を挙げることができる。

【0034】本発明で用いられる環状脂肪族炭化水素骨格を有する重合体の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されることはない。

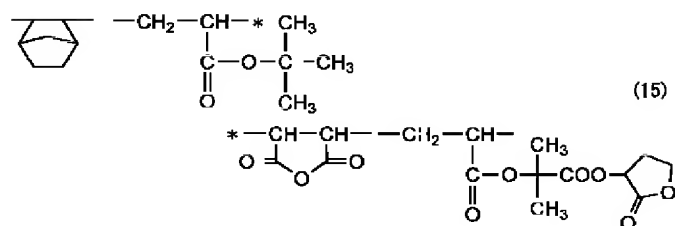
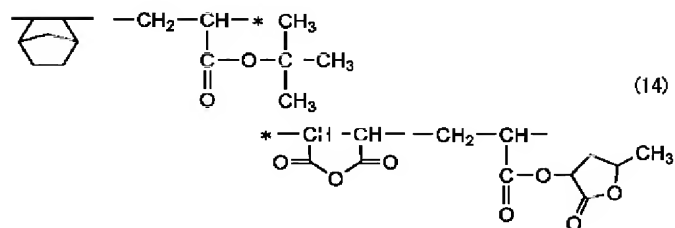
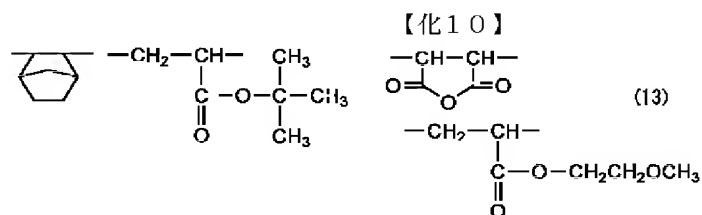
【0035】

【化8】





【 0 0 3 7 】

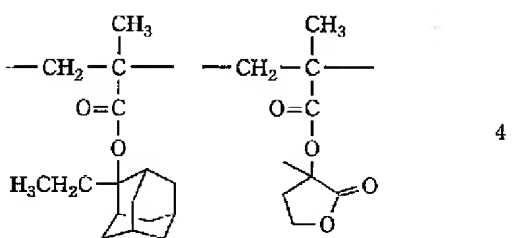
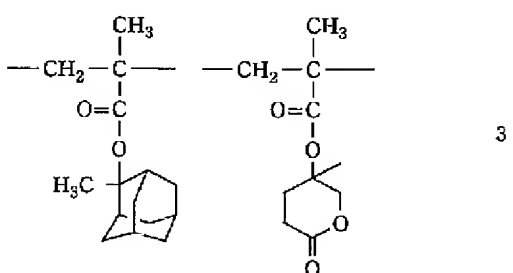
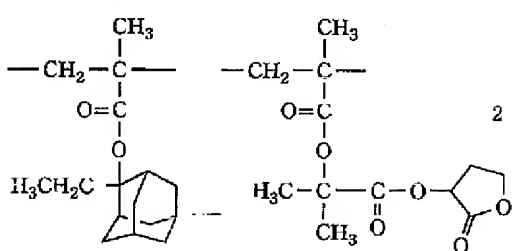
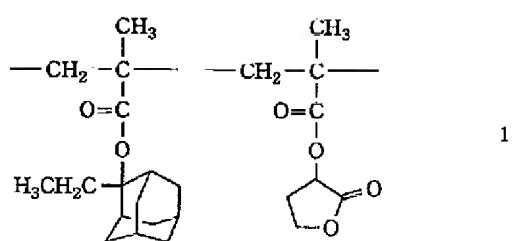


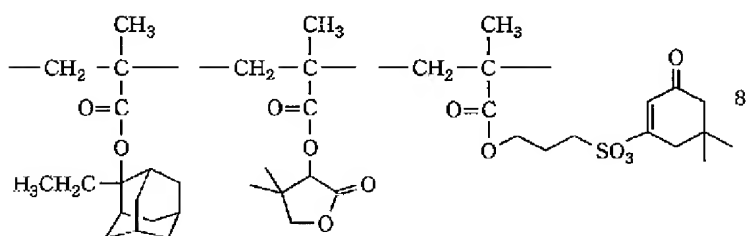
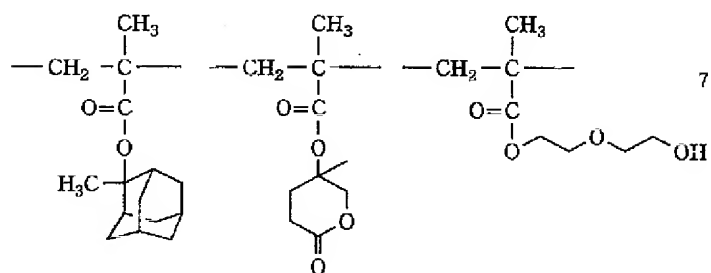
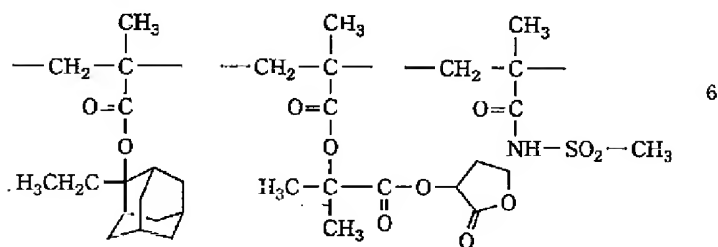
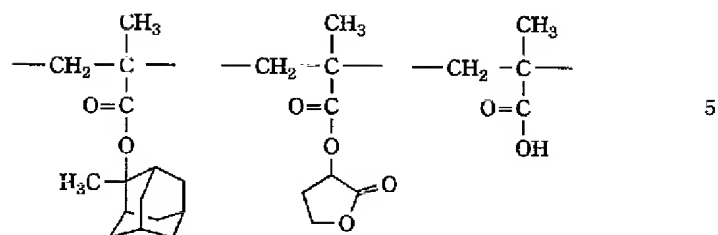
【 0 0 3 8 】

【 化 1 1 】

【0039】

【化12】



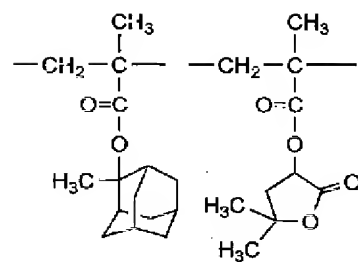


【 0 0 4 0 】

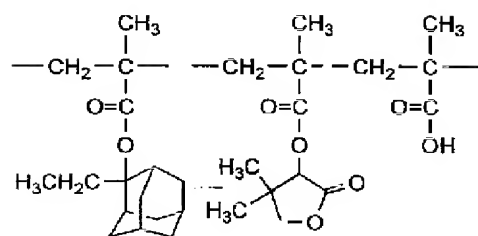
【 化 1 3 】

【 0 0 4 1 】

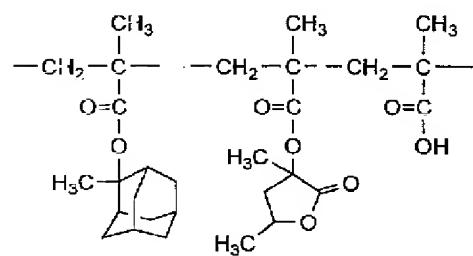
【 化 1 4 】



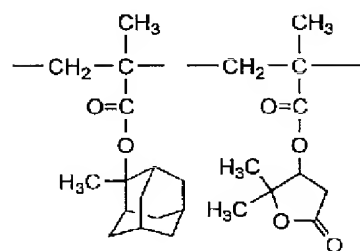
9



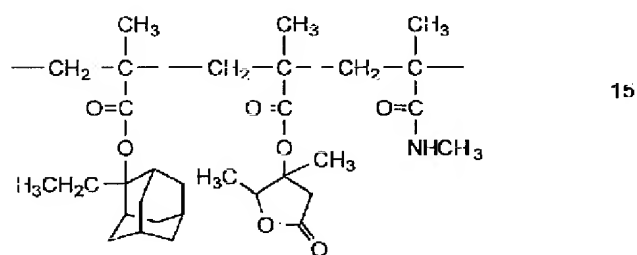
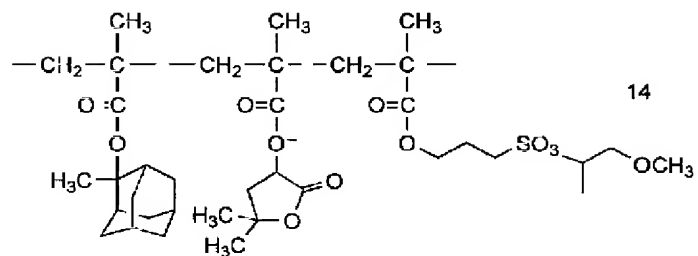
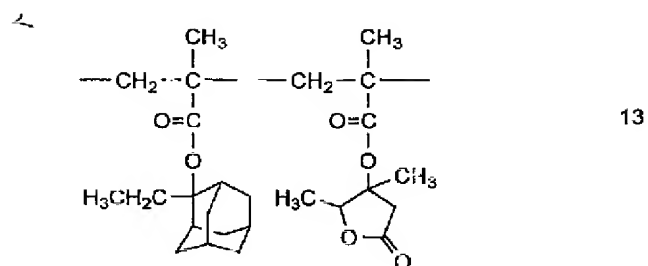
10



11

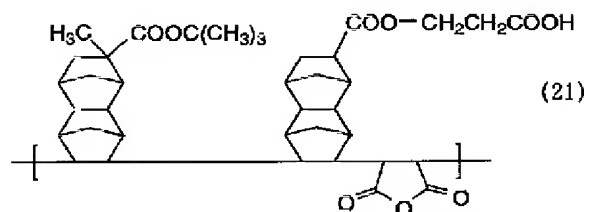
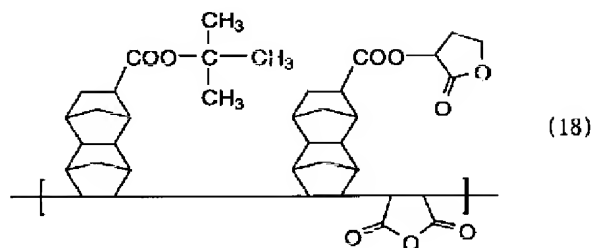
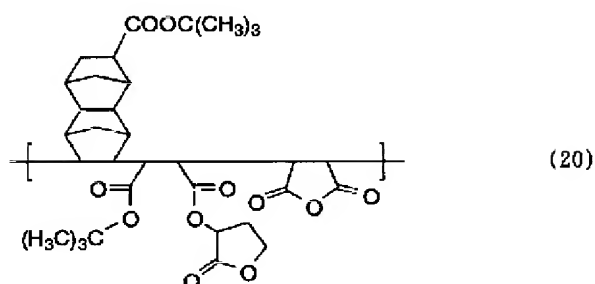
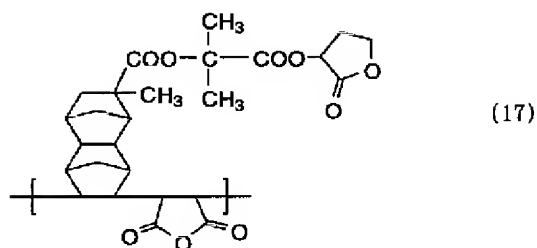
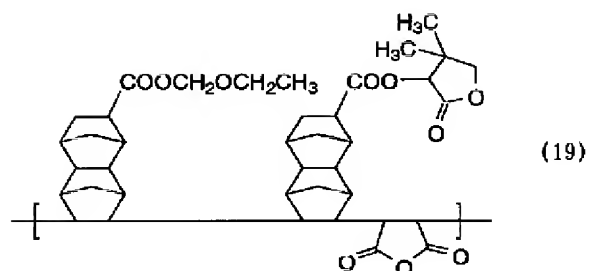
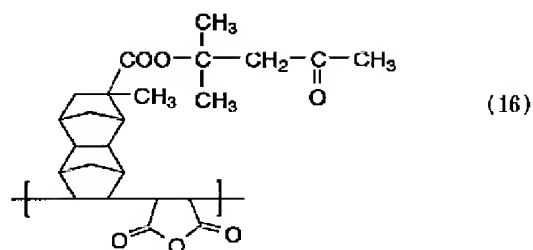


12



【0042】

【化15】



【 0 0 4 3 】

【 化 1 6 】

【 0 0 4 4 】次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される活性光線の照射により分解して酸を発生する化合物(以下、「(B)光酸発生剤」ともいう)について説明する。本発明で使用される(B)光酸発生剤の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、又は紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、イオンビームなどにより酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光酸発生剤及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。なお、本発明においては、活性光線は、上記した如く放射線を包含する広い概念で用いられる。

【 0 0 4 5 】(B)光酸発生剤は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる後述の有機溶剤に溶解するものであれば特に制限されないが、220nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましい。また、単独でもしくは2種以上を組み合わせ用いてもよく、適当な増感剤と組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 6 】使用可能な(B)光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.43,N0.15,3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩誘導体、及び特開平11-184090号及び特開平11-184091号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、



ジアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロプロピオネート等を挙げることができる。

【0047】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-121060号で示されるジアゾジスルホン類やジアゾケツスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のジスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができ、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27120号記載の2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 7, No. 3, 423(1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。これらの光酸発生剤のうち、特にオ

ニウム塩がレジストの感度、解像力の点で良好であり、好ましく用いられる。

【0048】これらの(B)光酸発生剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全重量(固形分)を基準として、通常0.001~40重量%、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.5~10重量%である。(B)光酸発生剤の量が0.001重量%より少ないと感度が低くなる場合があり、40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセスマージン、特にベークマージンが狭くなる場合があり好ましくない。

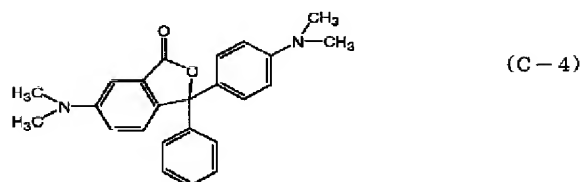
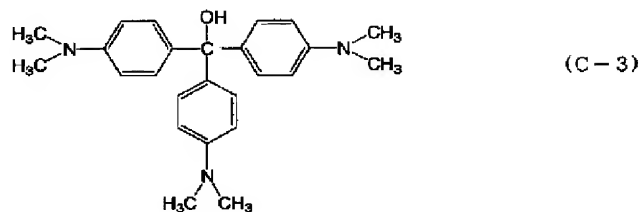
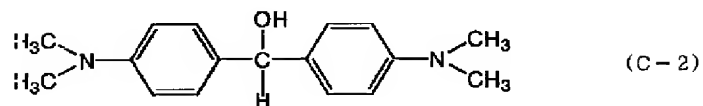
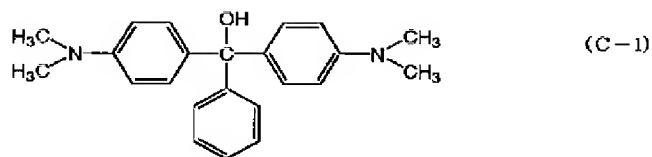
【0049】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含まれる(C)上記一般式(I)又は(II)で表される化合物について説明する。一般式(I)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、好ましくは水素原子を表す。 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は、好ましくはメチル基、エチル基を表す。Xが $R_1$ とともに連結して形成しうる二価の基としては、 $>C=O$ 、 $-C(=O)-O-$ 等が挙げられる。 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{16}$ 及び $R_{17}$ は、好ましくは水素原子である。 $R_{13}$ 又は $R_{17}$ が $R_6$ 又は $R_7$ と連結し形成してもよい二価の基としては、例えば $-O-$ が挙げられる。

【0050】一般式(II)において、 $R_{18} \sim R_{27}$ は水素原子が好ましい。 $R_{22}$ と $R_{23}$ が連結し形成してもよい二価の基としては、単結合、 $-O-$ 等が挙げられる。上記置換基について、炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基が挙げられる。

【0051】一般式(I)で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物(C-1)~(C-6)、また、一般式(II)で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物(C-7)~(C-9)を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

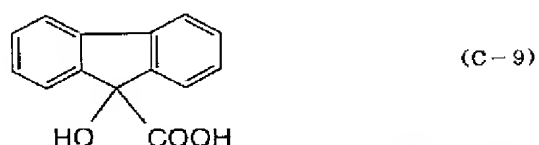
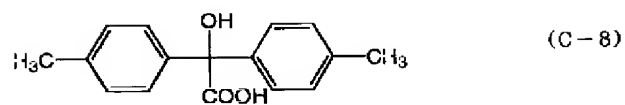
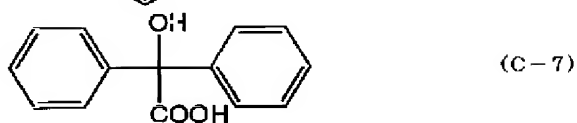
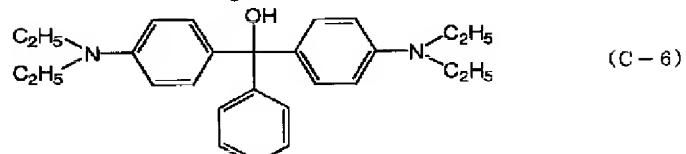
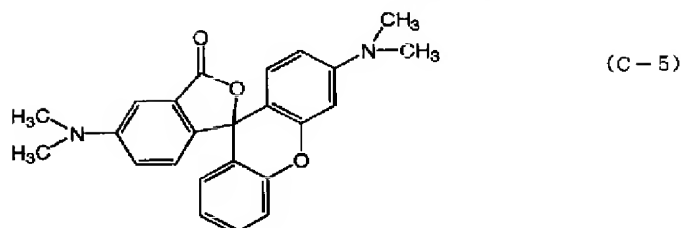
【0052】

【化17】



【 0 0 5 3 】

【 化 1 8 】



【 0 0 5 4 】 本発明において、上記化合物 (C) の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0.001

～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.05～15重量%の範

囲で使用される。本発明の化合物 (C) の添加量が、0.001重量%より少ないとラインエッジラフネス、疎密依存性の改良に十分効果がない場合がある。また添加量が40重量%より多いとレジストのプロファイルが悪化したり、プロセスマージンが狭くなる場合があり好ましくない。上記化合物 (C) の合成方法は公知であり、市販されているものを用いることができる。

【0055】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される (D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤について説明する。本発明の感光性樹脂組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子とケイ素原子含有界面活性剤のいずれか、あるいはこれらを二種以上を含有することができる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、特開2000-162768号、特開2000-122289号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0056】(D)界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.001重量部～2重量部、好ましくは0.003重量部～0.10重量部である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0057】また、本発明においては、組成物中の(D)界面活性剤に対する(A)重合体の重量割合((A)/(D))が500～20000の範囲であることが好ましく、より好ましくは1000～15000の範囲である。この割合とすることにより、現像性や線幅再現性が向上し、塗布膜厚の均一性が良好となる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物が、前記のラインエッジラフネス、パターン性の疎密依存性に対しなぜ特異的に優れるのかはよくわかっていないが、(C)特定の低分子化合物の添加により発現したものと思われる。

【0058】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に好ましく使用することができる(E)酸捕捉剤について説

明する。酸捕捉剤としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。これらの酸捕捉剤の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0059】酸捕捉剤としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクトート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

【0060】酸捕捉剤の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部、より好ましくは0.001～0.5重量部である。0.001重量部未満では酸捕捉剤の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。酸捕捉剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、(F)分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の

作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。例えばProc.SPIE, 2724, 355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5372912号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。本発明の感光性樹脂組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量は感光性樹脂組成物の100重量部(固形分)を基準として、通常0.5~50重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5~40重量部、更に好ましくは0.5~30重量部、特に好ましくは0.5~20.0重量部の範囲で使用される。

【0062】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含有することができる。

【0063】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシル基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物、特開2000-258782号記載のカルボキシル基を有する有橋環式化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全重量(固形分)に対して、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0064】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0065】本発明の感光性樹脂組成物の塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で、ノニオン系界面活性剤を併用することができる。併用できるノニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、

ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

【0066】また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1, 2-ナフトキノ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0067】本発明の感光性樹脂組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05μm~0.2μm程度のフィルターで濾過することによって溶液として調製される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、β-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、テトラメチレンスルホンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは組み合わせて用いられる。これらの溶剤のうち、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性などの観点より、特に乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノンから選択される少なくとも1種の溶剤を全溶剤中70重量%以上含有することが好ましい。また、溶媒に含まれる水分はレジスト性能に影響するため、少ない方が好ましい。

【0068】さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を100ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ま

しくない。

【0069】本発明の感光性樹脂組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（露光前加熱）し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB（露光後ベーク）を行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などが挙げられる。

【0070】本発明は、反射防止膜を有する基板に対して特に効果的である。レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。反射防止膜層の一般的な厚みは、100nm～3000nmである。

【0071】また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5、AR-19、AR-20、AR-25等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0072】基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1～10μmの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、約0.1～1.5μm厚が推奨される。基板上に塗布されたレジスト膜は、約60～160℃の温度で約30～300秒間プリベークするのが好ましい。プリベークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残留

溶剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にプリベークの温度が高く、時間が長ければ、感光性樹脂組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0073】プリベーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザを露光光源とする装置が好ましい。露光後ベークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ベークは先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～160℃、好ましくは約90～150℃である。

【0074】本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0075】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0077】（1）合成例1〔前記した樹脂（1）（重合体A）の合成〕

、tert-ブチルアクリレート、無水マレイン酸をモル比で40/20/40で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安

定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。10時間加熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、大量のtert-ブチルメチルエーテルに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体をろ過取り出し、乾燥、目的物である樹脂(1)を得た。得られた樹脂(1)のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で15300(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂(1)の組成は本発明のノルボルネン/アクリル酸-ブチルエステル/無水マレイン酸をモル比で38/17/45であった。

【0078】(2) 合成例2〔前記した樹脂1(重合体B)の合成〕

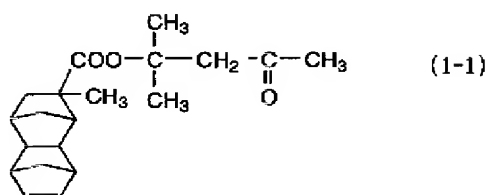
2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、40/60の割合(モル比)で仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液にV-65(商品名、和光純薬製)を全モノマーモル数に対して2mol%加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて55℃に加熱したテトラヒドロフラン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を6時間加熱、撹拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C<sup>13</sup>NMRから求めた樹脂の組成は、モル比で、41/59(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/ブチロラクトンメタクリレート)であった。また、GPC測定により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は12700であった。

【0079】(3) 合成例3〔樹脂(16)(重合体C)の合成〕

3-オキソ-1,1-ジメチルブタノールのメタクリル酸エステルとシクロペンタジエンタジエンとの反応により得られる下記構造のテトラシクロドデセン誘導体(1-1)と無水マレイン酸の等モルの混合物をテトラヒドロフランに溶解し、固形分50%の溶液を調製した。これを3つ口フラスコに仕込み、窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-60を5mol%加え反応を開始させた。6時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、大量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体をろ過取り出し、乾燥、目的物である先に例示の樹脂(16)を得た。

【0080】

【化19】



【0081】得られた樹脂(16)のGPCによる分子

量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で6800(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂16のテトラシクロドデセン繰返し単位と無水マレイン酸繰返し単位のモル比率は50/50であることが判明した。

【0082】(4) 合成例4(重合体Dの合成)

300mLの反応容器に、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル20g、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル10.1g及びα-メタクリロキシ-γ-ブチロラクトン7.8g(50:25:25のモル比)で仕込み、80gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液にした。そこに重合開始剤としてアゾイソブチロニトリルを全モノマーに対して2.2mol%添加し、85℃で8時間加熱、撹拌した。その後、反応液を1200gのヘプタンに注いで沈殿させた。その後精製を行い、重量平均分子量が約4700の共重合体を得た。

【0083】(5) 合成例5(重合体Eの合成)

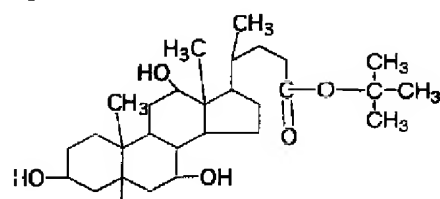
300mLの反応容器に、2-ノルボルネン4g、無水マレイン酸4.2g及びメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル20g(25:25:50のモル比)で仕込み、60gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液にした。そこに重合開始剤としてアゾイソブチロニトリルを全モノマーに対して2.2mol%添加し、90℃で8時間加熱、撹拌した。その後、反応液を1200gのヘプタンに注いで沈殿させた。その後精製を行い、重量平均分子量が約6200の共重合体を得た。

【0084】(6) 合成例6(酸分解性低分子化合物aの合成)

コール酸122.7g(0.3モル)とチオニルクロライド120mLの混合物を1時間還流した。過剰のチオニルクロリドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mLに溶かし、カリウム-tert-ブシトキシド40g(0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流した後、冷却し、水中に注いだ。得られた固体をろ過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この粗製物をn-ヘキサンで再結晶し70%の収率でコール酸-tert-ブチル(下記式)を得た。

【0085】

【化20】



【0086】〔実施例1～5及び比較例1～3〕

実施例1の感光性樹脂組成物の組成: 下記組成から成る感光性樹脂組成物を固形分濃度が約12%になるように混合し、0.1μmのテフロン(登録商標)製マイクロフィルタでろ過し、ポジ型フォトレジストを調整した。

## 実施例 1 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 1 で得た重合体 A	93.27 重量部
酸発生剤：(PAG-1)	1.50
本発明の化合物：(C-1)	0.15
界面活性剤：(W-1)	0.030
酸補足剤：(N-1)	0.05
合成例 6 で得た酸分解性低分子化合物 a	5.0
溶剤：(S-1)	733.33

【0087】

## 実施例 2 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 2 で得た重合体 B	97.98 重量部
酸発生剤：(PAG-1)	1.75
本発明の化合物：(C-2)	0.20
界面活性剤：(W-2)	0.020
酸補足剤：(N-2)	0.05
溶剤：(S-2)	513.33
(S-3)	220.00

【0088】

## 実施例 3 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 3 で得た重合体 C	98.08 重量部
酸発生剤：(PAG-1)	1.00
(PAG-2)	0.50
本発明の化合物：(C-4)	0.30
界面活性剤：(W-1)	0.020
酸補足剤：(N-1)	0.10
溶剤：(S-2)	513.33
(S-3)	220.00

【0089】

## 実施例 4 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 4 で得た重合体 D	97.37 重量部
酸発生剤：(PAG-1)	1.75
(PAG-3)	0.25
本発明の化合物：(C-7)	0.50
界面活性剤：(W-3)	0.030
酸補足剤：(N-3)	0.10
溶剤：(S-1)	513.33
(S-4)	220.00

【0090】

## 実施例 5 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 5 で得た重合体 E	94.59 重量部
酸発生剤：(PAG-2)	2.50
本発明の化合物：(C-9)	0.75
界面活性剤：(W-2)	0.010
酸補足剤：(N-3)	0.15
合成例 6 で得た酸分解性低分子化合物 a	2.0
溶剤：(S-2)	696.66
(S-5)	36.67

【0091】

## 比較例 1 の感光性樹脂組成物の組成：

合成例 1 で得た重合体 A	98.42 重量部
----------------	-----------

酸発生剤：(PAG-1)	1.50
界面活性剤：(W-2)	0.030
酸補足剤：(N-1)	0.05
溶剤：(S-1)	733.33

## 【0092】

比較例2の感光性樹脂組成物の組成：

合成例2で得た重合体B	98.43重量部
酸発生剤：(PAG-1)	1.50
界面活性剤：(W-1)	0.020
酸補足剤：(N-2)	0.05
溶剤：(S-2)	513.33
(S-3)	220.00

## 【0093】

比較例3の感光性樹脂組成物の組成：

合成例4で得た重合体D	98.37重量部
酸発生剤：(PAG-2)	1.50
界面活性剤：(W-3)	0.030
酸補足剤：(N-3)	0.10
溶剤：(S-1)	513.33
(S-4)	220.00

【0094】上記実施例、比較例で使用された化合物の記号は下記の通りである。

PAG-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート  
PAG-2：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタン  
スルホネート  
PAG-3：ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン  
N-1：ヘキサメチレンテトラミン  
N-2：1,5-ジアザビスクロ[4,3,0]-5-  
ノネン  
N-3：1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]-7-  
ウンデセン  
W-1：メガファックF176(大日本インキ化学工業  
(株)製)(フッ素系)  
W-2：メガファックR08(大日本インキ化学工業  
(株)製)(フッ素およびシリコン系)  
W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化  
学工業(株)製)(シリコン系)  
S-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ  
テート  
S-2：乳酸エチル  
S-3：エトキシエチルプロピオネート  
S-4：プロピレングリコールモノメチルエーテル  
S-5：プロピレンカーボネート

化合物(C-1)、(C-2)、(C-4)、(C-7)及び(C-9)は、先に例示した化合物であり、東京化成(株)より試薬として購入したものを用了。

【0095】(画像評価法)ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に反射防止膜(Brewer Science製DUV-30)を60nmの膜厚で塗布し、190℃で硬化させた。この反射防止膜上に、上記で得られた各ボジ型

フォトリソスト液をスピンコーター(東京エレクトロン社製Mark8)により均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.30μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜をマスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥を行いレジストパターンを得た。

【0096】得られたレジストパターンについて、感度、解像性、ラインエッジラフネス、形状、疎密依存性を下記手法により評価した。

〔感度〕マスクにおける0.15μmのラインパターンを再現する最小露光量で示した。

〔解像性〕マスクの0.15μmのラインパターンを再現する最小露光量により解像できるラインパターンの幅(μm)、即ち、限界解像力を示す。

〔ラインエッジラフネス〕マスクにおける0.15μmのラインパターンを再現する最小露光量により得られた0.15μmのラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を(株)日立製作所製S-8840により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

〔形状〕マスクにおける0.15μmのラインパターンを再現する最小露光量により得られた0.15μmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。矩形状のものを○とし、テーパ形状のものを×で示した。ややテーパ状のものを△で示した。



〔疎密依存性〕マスクの $0.15\mu\text{m}$ のラインパターンを再現する最小露光量における $0.15\mu\text{m}$ の孤立ラインの線幅( $\mu\text{m}$ )を表す。線幅が $0.15\mu\text{m}$ に近いほど

疎密依存性が良好なことを表す。

【0097】

【表1】

表1

例	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像力 ( $\mu\text{m}$ )	ラインエッジ ラフネス( $\text{\AA}$ )	形状	疎密依存性 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	24	0.13	35	○	0.136
実施例2	25	0.13	30	○	0.136
実施例3	23	0.13	30	○	0.135
実施例4	29	0.13	35	○	0.142
実施例5	27	0.12	30	○	0.140
比較例1	24	0.14	80	○	0.120
比較例2	31	0.14	80	○	0.116
比較例3	29	0.13	90	△	0.130

【0098】上記表1に示すように、本発明のレジスト組成物は、感度、解像力、ラインエッジラフネス、形状、疎密依存性のいずれにおいても満足いく結果が得られた。特にラインエッジラフネスについては、著しく良好な結果である。

【0099】

【発明の効果】本発明は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光に好適で、ラインエッジラフネスが改善され、感度、解像力、レジスト形状、疎密依存性が優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501
	504		504
H01L 21/027		H01L 21/30	502R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AB20 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
CB08 CB41 CC04 CC20 DA34  
FA17  
4J002 AA031 BG031 BG071 BH021  
BK001 CE001 EB006 EC037  
EF097 EN029 EN037 EN047  
EN049 EN077 EN079 EN099  
EN136 EN139 EQ016 EU049  
EU119 EU139 EV216 EV296  
EW176 FD206 FD209 FD318  
GP03